

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-104694

(43)Date of publication of application : 27.04.1993

(51)Int.Cl.

B32B 31/30

B29C 65/02

B32B 27/06

B32B 27/32

B32B 31/12

(21)Application number : 03-272498

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO
LTD

(22)Date of filing : 21.10.1991

(72)Inventor : HASHIMOTO YOSHINORI
NAGAOKA YOSHINOBU

(54) MANUFACTURE OF 4-METHYL-PENTENE RESIN LAMINATED BODY FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the above 4 methyl-pentene resin laminated matter, which has practically enough bonding strength to base material, and can fully display heat resistance.

CONSTITUTION: Thin molten film is formed by extruding 4-methyl-pentene resin from the T-die of an extruder under the resin temperature of 250-350°C and, after being treated with ozone, laminated under pressure onto the surface of base material, which is oxidatively treated or treated with anchor-coating, in order to produce the 4-methyl-pentene resin laminated body film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3100700

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-104694

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 31/30		7141-4F		
B 2 9 C 65/02		6122-4F		
B 3 2 B 27/06		7258-4F		
27/32	1 0 2	8115-4F		
31/12		7141-4F		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-272498

(22)出願日 平成3年(1991)10月21日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 橋本 美則

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 長岡 義信

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 隆也

(54)【発明の名称】 4-メチルーペンテン樹脂積層体フィルムの製造方法

(57)【要約】

【構成】 4-メチルーペンテン樹脂を押出機のTダイから樹脂温度200～350℃で押出して熔融薄膜となし、次いで該熔融膜をオゾン処理した後、酸化処理した基材面又はアンカーコート処理した基材面に圧着ラミネートして4-メチルーペンテン樹脂積層体フィルムを製造する方法。

【効果】 基材に対して、実用的に充分な接着強度を有し、耐熱性が充分発揮できる4-メチルーペンテン樹脂ラミネート物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 4-メチルーペンテン樹脂を押出機のTダイから樹脂温度250～350℃で押出して溶融薄膜となし、次いで該溶融薄膜をオゾン処理した後、酸化処理した基材面、またはアンカーコート処理した基材面に前記4-メチルーペンテン樹脂のオゾン処理面を圧着ラミネートすることを特徴とする4-メチルーペンテン樹脂積層体フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、4-メチルーペンテン樹脂積層体フィルムの製造方法に関する。さらに詳しくは、4-メチルーペンテン樹脂とは異質の材料からなる基材に対しても優れた接着強度を示す押出ラミネート方法に関する。この方法により得られたラミネート物は、剥離工程紙、弁当容器のトレイとして利用できる。

【0002】

【従来の技術】従来、4-メチルーペンテン樹脂は、透明性、耐熱性、ガス透過性、耐薬品性等に優れているものの、接着性に乏しいことから、基材（紙、セロファン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、塩ビ等のフィルム状物）、及び該基材にアンカーコート処理した面に押出ラミネートしても、4-メチルーペンテン樹脂の表面濡れ性が乏しいことから、各基材との接着強度が低く、包材として充分な接着性のある積層体フィルムが得られなかった。

【0003】また、基材との接着性を得る為、ドライラミネート、及び共押出ダイを用いる共押出法が用いられている。ドライラミネートにおいては、4-メチルーペンテン樹脂フィルムの表面濡れが乏しいので接着剤を塗布して他基材と貼合させても充分な接着性が得られない。また、共押出ラミネート法においては、4-メチルーペンテン樹脂と接着性樹脂との積層フィルムをTダイから押出し、積層フィルムの接着性樹脂フィルム面をこの基材と接着させる方法が取られているが、層構成が3層以上と多くなる等の点から製造価格が高くなる。更に、前記接着性樹脂は、一般に4-メチルーペンテン樹脂の融点より融点が低い樹脂を用いる為、ラミネート物の耐熱性は接着性樹脂の融点で決定され、それ以上の温度になると接着性樹脂と4-メチルーペンテン樹脂間で剥離するという欠点があり、4-メチルーペンテン樹脂自体の充分な耐熱性を発揮できないという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、4-メチルーペンテン樹脂と4-メチルーペンテン樹脂とは異質の材料からなる基材とのラミネート物において4-メチルーペンテン樹脂自体の耐熱性を充分発揮でき、優れた接着強度を示す押出ラミネート物の製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決する具体的手段】本発明は、4-メチルーペンテン樹脂を押出機のTダイから樹脂温度250～350℃で押出して溶融薄膜となし、次いで該溶融薄膜をオゾン処理した後、酸化処理した基材面またはアンカーコート処理された基材面に4-メチルーペンテン樹脂のオゾン処理面を圧着ラミネートすることを特徴とする積層体フィルムの製造方法を提供するものである。

【0006】4-メチルーペンテン樹脂としては、4-メチルー1-ペンテンの単独重合体もしくは4-メチルー1-ペンテンと他の α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセン等との共重合体である。これら4-メチルーペンテン樹脂の融点は240℃、メルトフローレート（ASTM D1238）は、通常は、0.5～300g/10分、好ましくは、5.0～260g/10分である。0.5g/10分未満のものは、溶融粘度が高く成形性に劣り、メルトフローレート（MFR）が300g/10分を越えるものは溶融粘度が低くネックインが大きくフィルム成形性に劣る。また、4-メチルーペンテン樹脂には、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、スリッパ剤、帯電防止剤、防曇剤、着色剤等を基材との接着強度を極度に低下させない範囲の量で必要に応じて添加できる。

【0007】本発明において、前記4-メチルーペンテン樹脂を押出機のTダイから押出して溶融薄膜となすにおいて、樹脂温度を250～350℃とすることが必須であり、好ましくは、250～330℃、更に好ましくは、280～330℃である。250℃未満では、樹脂自体の延展性が不良となって溶融薄膜が円滑に得られないばかりか、基材との接着強度が不十分になるからである。また、350℃を越えると、樹脂のネックインが大きくなったり、ラミネート加工時、発煙が多くなったり、離ロール性が悪くなる等の成形加工性が低下するからである。

【0008】溶融薄膜の肉厚は10～100 μ m、好ましくは10～50 μ mである。本発明において、オゾン処理は、エアギャップ内で、前記溶融薄膜と後述する基材の接着面との間をオゾン処理することが必要である。オゾン処理は、ノズルまたはスリット状の吹出口からオゾンを含ませた気体（空気等）を、溶融薄膜面に向けて、または後述する基材面に向けて、または溶融薄膜と基材との圧着部に向けて吹付けることによりなされる。

【0009】吹付ける気体中のオゾンの濃度は1g/m³以上が好ましく、さらに好ましくは3g/m³以上である。また、吹付け量は、溶融薄膜の中に対して0.05リットル/分/cm以上が好ましく、さらに好ましくは、0.1リットル/分/cm以上である。この場合、極端に流量を多くすると、溶融薄膜が揺れ動いてフィルム厚みが

不均一になり好ましくない。

【0010】次いで、前述の方法によりオゾン処理した4-メチルベンテン樹脂の熔融薄膜を圧着ロールに導き、該処理面を接着面として、酸化処理、または及びアンカーコート処理されて同じく圧着ロールに導かれた基材に圧着ラミネートする。基材としては、紙(クラフト紙、上質紙、グラシン紙、パーチメント紙、レーヨン紙、コート紙等)やセロファン、延伸ポリエチレンテレフタレート、延伸ポリアミド、ポリカーボネート、延伸ポリプロピレン等のフィルムないしシートあるいは前記フィルムないしシートの蒸着物、更には、金属箔等である。基材の肉厚は10~500 μ mである。

【0011】前記基材は、熔融薄膜が圧着ラミネートされるに当り、酸化処理やアンカーコート処理されていることが必須である。酸化処理は、コロナ処理、フレイム処理等を用いて基材接着面の表面を酸化する方法であり、たとえば、コロナ処理においては、10ワット・分/ m^2 以上、好ましくは30ワット・分/ m^2 以上の量である。

【0012】アンカーコート処理に用いるアンカーコート剤としては、ポリウレタン、イソシアネート化合物、ウレタンプレポリマー、またはそれらの混合物、およびポリエステル・ポリオールとポリイソシアネート化合物との混合物、またはそれらの溶液、および、ポリエチレンイミン系、アルキルチタネート系、改質ポリオレフィン等の公知のアンカーコート剤が使用できる。基材表面に塗布するアンカーコート剤の使用量は0.1~10g/ m^2 (樹脂固型分)である。

【0013】本発明の押出ラミネート方法は、4-メチルベンテン樹脂を基材に押出ラミネートする場合のすべてに適用できるものであり、例えば基材の片面または両面に一層の4-メチルベンテン樹脂を押出ラミネートする場合のほか、二種以上の4-メチルベンテン樹脂または基材側を4-メチルベンテン樹脂としその外側に他の樹脂を用いて、基材の片面または両面に二層以上を押出ラミネートする場合、および二種の基材間の4-メチルベンテン樹脂を押出ラミネートする場合等に有効である。

【0014】

【作用】本発明の4-メチルベンテン樹脂積層体フィルムの製造方法によれば、限定された樹脂温度で押出した4-メチルベンテン樹脂をオゾン処理し、かつ、基材を酸化処理やアンカーコート処理した上で、両者を圧着してなるので、接着強度の優れた4-メチルベンテン樹脂ラミネート物を得ることができる。

【0015】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

密度が0.833g/ cm^3 及びMFRが180g/10

分の4-メチル-1-ベンテン・1-デセン共重合体樹脂(三井石油化学工業株式会社製商品名=DX820、融点240 $^{\circ}$ C)を、口径90mmの押出機に装着したTダイから、樹脂温度300 $^{\circ}$ C、幅500mmで押出して熔融薄膜となし、次いで該熔融薄膜の一方の面に向けて、ダイ下30mmの位置に設置した幅450mmのノズルからオゾン濃度20g/ m^3 の空気を1500リットル/時の量で吹付けることにより、該熔融薄膜の片面をオゾン処理した。

10 【0016】引き続いて、押出ラミネートの操出部に設置した上質紙(秤量が120g/ m^2)にコロナ処理(45ワット・分/ m^2)を程し、該処理面と、前記オゾン処理の熔融薄膜面を接着面として圧着ロールで圧着ラミネートした。この時のラミネート速度は80m/分、ラミネート層の厚みは30 μ mとした。得られたラミネート物につき、基材とラミネート層との接着強度、ならびにラミネート層同志を富士インパルスシーラーでヒートシールした後のヒートシール強度を評価した。結果を表1に示す。

20 【0017】実施例2および比較例1

樹脂温度、オゾン処理、基材およびコロナ処理を表1のように種々変更した他は、実施例1と同様にしてラミネート物を得た。評価結果を表1に示す。

【0018】実施例3

密度が0.835g/ cm^3 及びMFRが26g/10分の4-メチル-1-ベンテン・1-デセン共重合体樹脂(三井石油化学工業株式会社製商品名=MX001、融点235 $^{\circ}$ C)を用い、以下、実施例1と同様にしてラミネート物を得た。評価結果を表1に示す。

30 【0019】実施例4

実施例1で用いた4-メチル-1-ベンテン・1-デセン共重合体を共押出ラミネート装置(口径が90mmと65mmスクリュウ)にそれぞれ供給し、これを熔融混練後、共押出用Tダイから積層体シートを押出したほかは、実施例1と同様にしてラミネート物を得た。評価結果を表2に示す。尚、口径65mmから押出された4-メチル-1-ベンテン・1-デセン共重合体を基材(紙)面と接着した。

【0020】実施例5および比較例2

40 実施例4の装置で、口径65mmから押出す樹脂を表2に示すものに変更したほかは、実施例4と同様にしてラミネート物を得た。評価結果を表2に示す。

【0021】なお、表2中の略号は、次の通りである。

DX820: 4-メチル-1-ベンテン・1-デセン共重合体(融点240 $^{\circ}$ C)

MX001: 4-メチル-1-ベンテン・1-デセン共重合体(融点235 $^{\circ}$ C)

FL25T: ポリプロピレン(融点160 $^{\circ}$ C)

EMMA: エチレン・メタクリル酸メチル共重合体(融点100 $^{\circ}$ C)

*1) 耐熱性評価方法(上質紙)

【0022】実施例で成形した各サンプルを5cm角に切断し、温度160℃のギヤーオープン中に5分間放置した後、取出してサンプルの形状変化を観察した。

○……変化なし。

△……樹脂面にシワ有り。

×……樹脂面にシワが多く、しかも、樹脂面と紙面に浮き有り。

結果を表1～表2に示す。

【0023】又、ポリエチレンテレフタレートフィルム及び延伸ナイロンフィルムに、アンカーコート剤を塗布し、該塗布面にオゾンを吹付けた溶融薄膜のメチルペンテン系樹脂を圧着ラミネートした積層フィルムを、富士インパルスシーラーでヒートシールし、温度120℃の油槽に30分間浸し後取出して、ヒートシール強度変

化を測定したが変化がなかった。

【0024】尚、アンカーコート剤を下記に示す。イソシアネート系アンカーコート剤は、日本曹達株式会社製、「チタボンドT-120」(商品名)の3.5重量%酢酸エチル溶液を5g/m²で塗布。

*2) 幅15mm、長さ90mmの試験片の長さ方向50mmを手で剥離した後、島津製作所製の引張試験機で180度方向に300mm/分の引張速度で剥離した時の強度を測定した。

*3) ヒートシール幅15mm試験片を、島津製作所製の引張試験機で180度方向に500mm/分の引張速度で剥離した時の強度を測定した。

【0025】

【表1】

7					8				
	4-メチル ペンテン 樹脂	樹脂温度 (°C)	オゾン 濃度 (g/m ²)	基 材	コロナ放電 処理又は フッ素剤 処理の有無	ネット 厚 み (μm)	接着強度 (g/15mm)	ヒートシール 強 度 (Kg/15mm)	耐熱性 評 価
実施例 1	4-メチル ペンテン樹脂 (DX820)	300	20	上質紙	コロナ (45W)	30	200	紙ぎれ	○
実施例 2-1	"	260	"	"	"	"	170	"	○
実施例 2-2	"	320	"	"	"	"	250	"	○
実施例 2-3	"	300	10	"	"	"	200	"	○
実施例 2-4	"	"	5	"	"	"	170	"	○
実施例 2-5	"	"	20	"	"	50	300	"	○
実施例 2-6	"	"	"	ポリイソ ブレン 71μm	フッ素剤 (イソシア ネート系)	"	240	2.8	2.8
実施例 2-7	"	"	"	延伸(10) (15μ)	フッ素剤 (イソシア ネート系)	"	380	3.4	3.4
実施例 3	4-メチル ペンテン樹脂 (MX001)	"	"	上質紙	コロナ (45W)	"	170	紙ぎれ	○
比較例 1-1	" (DX820)	"	-	"	"	"	40	1.5	△~×
" 1-2	"	"	20	"	-	"	20	1.3	×
" 1-3	"	"	-	ポリイソ ブレン 71μm	フッ素剤 (イソシア ネート系)	"	0	0.9	0.9

【0026】

* * 【表2】

	樹脂構成と (厚み) (90mm φ / 65mm φ)	樹脂温度 (℃)	オゾン 濃 度 (g/m ³)	基 材	コロナ放電 処理の有無 (W)	*-2 接着強度 (g/15mm)	*-3 ヒートシール 強 度 (Kg/15mm)	*-1 耐熱性 評 価
実施例 4	DX820(15 μm)/DX820 (15μm)	300	20	コート紙	コロナ (45W)	220	紙ぎれ	○
実施例 5	MX001(15 μm)/DX820 (15μm)	"	"	"	"	"	紙ぎれ	○
比較例 2-1	DX820(15 μm)/FL25T (15μm)	"	"	"	"	30	0.64	×
比較例 2-2	DX820(15 μm)/PMMA (15μm)	"	"	"	"	30	1.1	×
比較例 2-3	FL25T(15 μm)/FL25T (15μm)	"	"	"	"	>300	2.7 (紙ぎれ)	×
比較例 2-4	DX820(15 μm)/DX820 (15μm)	"	-	"	"	50	1.1	△~×

【0027】

【効果】4-メチルーペンテン樹脂を押出機のTダイから樹脂温度250〜350℃で押出して熔融薄膜となし、次いで該熔融薄膜をオゾン処理した後、酸化処理した基材面またはアンカーコート処理した基材面に前記樹*

*脂のオゾン処理面側を圧着ラミネートすることにより、基材面との接着強度が優れ、しかも、4-メチルーペンテン樹脂の耐熱性を活かしたラミネート物を製造することができる。